

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122677

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C04B 38/06

H01M 4/96

H01M 8/02

(21)Application number : 11-304055

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1999

(72)Inventor : TAJIRI HIROYUKI
SAKAMOTO ARATA
OKAZAKI HIROYUKI**(54) METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATOR FOR FUEL BATTERY****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fuel battery separator high in electric conductivity, thermal conductivity, mechanical strength and dimensional precision of a groove only by molding while skipping a carbonizing step and a cutting step.

SOLUTION: A resin composition containing a non-carbonaceous thermoplastic resin (a polyphenylene sulfide resin or the like) and an electrically conductive agent (graphite particles, electrically conductive carbon black or the like) is molded into a sheet and the obtained sheet is subjected to stamping molding by using a grooved die to obtain the objective separator. The weight ratio of the thermoplastic resin to the electrically conductive agent is made to be 5:95-50:50. The obtained separator has 0.001-0.15 Ω cm volumetric resistance in the thickness direction, 30-200 MPa bending strength and 2-60 W/mK thermal conductivity in the thickness direction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122677

(P2001-122677A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 4 B 38/06		C 0 4 B 38/06	F 5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	B 5 H 0 2 6
8/02		8/02	B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-304055

(22) 出願日 平成11年10月26日 (1999. 10. 26)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 田尻 博幸

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(72) 発明者 坂本 新

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セバレータの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化工程および切削工程を経ることなく、成形により、導電性、熱伝導性、機械強度、溝の寸法精度の高い燃料電池用セバレータを得る。

【解決手段】 非炭素質熱可塑性樹脂（ポリフェニレンスルフィド系樹脂など）と導電剤（黒鉛粒子、導電性カーボンブラックなど）とを含む樹脂組成物をシート成形し、得られたシートを溝付き金型を用いてスタンピング成形することにより、燃料電池用セバレータを製造する。熱可塑性樹脂と導電剤との割合は、前者／後者＝5／95～50／50（重量比）である。得られたセバレータは、高い導電性（厚み方向の体積抵抗0.001～0.15Ωcm）、機械的強度（曲げ強度30～200MPa）及び熱伝導性（厚み方向の熱伝導率が2～60W/mK）を有している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非炭素質熱可塑性樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物で形成されたシートを、スタンピング成形する燃料電池用セバレータの製造方法。

【請求項2】 厚み方向の体積抵抗が $0.001 \sim 0.15 \Omega \text{cm}$ 、曲げ強度が $30 \sim 200 \text{MPa}$ である燃料電池用セバレータを得る請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 シートの厚み方向の熱伝導率が $2 \sim 60 \text{W/mK}$ である燃料電池用セバレータを得る請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 溝付き金型を用いてスタンピング成形する請求項1～3のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項5】 熱可塑性樹脂と導電剤とで構成された樹脂組成物を気孔率20%以下に加熱加圧して厚み $1 \sim 10 \text{mm}$ のシートを調製し、このシートを加熱軟化させ、スタンピング法により成形する請求項1～4のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィド系樹脂である請求項1～5のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項7】 導電剤が、黒鉛粒子及び導電性カーボンブラックから選択された少なくとも一種である請求項1～6のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項8】 熱可塑性樹脂と導電剤との割合が、前者/後者 $=5/95 \sim 50/50$ （重量比）である請求項1～7のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項9】 導電剤が少なくとも平均粒子径（ $D50\%$ ） $40 \sim 120 \mu\text{m}$ の黒鉛粗粒子を含む請求項1～8のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項10】 導電剤が、平均粒子径（ $D50\%$ ） $40 \sim 120 \mu\text{m}$ の黒鉛粗粒子と、この黒鉛粗粒子よりも平均粒子径の小さな黒鉛細粒子とで構成され、黒鉛粗粒子と黒鉛細粒子との割合が前者/後者 $=100/0 \sim 40/60$ （重量比）である請求項1～9のいずれかの項に記載の製造方法。

【請求項11】 樹脂組成物がさらに炭素繊維を含む請求項1～10のいずれかの項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池（特に固体高分子型燃料電池、PEFCと称する）におけるセバレータの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池、例えば、固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜（デュボン社のナフィオン膜やダウケミカル社のダウ膜など）を電解質膜として用い、この電解質膜の両側に、厚み $0.1 \sim 0.3 \text{mm}$ 程度のポーラスな黒鉛質ペーパーを設け、このペーパーの表面に電極触媒として白金合金触媒を担持させている。また、前記黒鉛質ペーパーの外側には、ガス流路としての溝が形

成された厚み $1 \sim 3 \text{mm}$ 程度の多孔質黒鉛板と、厚み 0.5mm 程度の緻密質炭素板である平板セバレータとを順次配設してセルを構成したり、ガス流路としての溝が形成された厚み $1 \sim 3 \text{mm}$ 程度の緻密質炭素板であるセバレータを配設してセルを構成している。

【0003】 前記平板セバレータには、酸素、水素に対するガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などが要求される。また、溝付きセバレータには、平板セバレータに対する要求性能に加えて、ガス流路の寸法精度が高いことが要求される。

【0004】 このようなセバレータは、フェノール樹脂及び黒鉛粉末の成形板を炭化又は黒鉛化处理して平板を形成したり、切削加工により、平板の表面に溝を形成することにより製造されている。また、フェノール樹脂に代えて、石油又は石炭系ピッチを用いて同様に製造されている。

【0005】 しかし、セバレータには厚み方向の高い導電性（例えば、 $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度の導電性）が要求される。そのため、前述のように、フェノール樹脂やピッチと黒鉛粉末の成形板を炭化することにより、フェノール樹脂やピッチの導電性の低さを解消する必要がある。すなわち、セバレータの製造には炭化工程が必要であり、未焼成（すなわち非炭素質）の樹脂を含む成形体では、とうてい燃料電池セバレータに供することのできる程度の導電性には達し得ない。しかし、この炭化工程を採用すると、炭化後の板の割れなどにより歩留まりが低下すること、炭化後の板の収縮などにより、平板セバレータおよび溝付きセバレータのいずれも切削加工が必要なことなどの理由から、非常にコスト高となる。さらに、炭化工程により、ガスに対する不透過性が損なわれることが多い。

【0006】 WO99/49530号には、非炭素質樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物を射出成形又は圧縮成形し、燃料電池用セバレータを製造することが開示されている。この文献には、フェノール樹脂と黒鉛粉末との前記樹脂組成物を金型に入れて加熱加圧により圧縮成形することが開示されている。しかし、この方法では、樹脂組成物中の樹脂含有量が少ないため、樹脂が偏析しやすく、雌金型内に樹脂組成物を均質に、しかも均一な厚みに充填することが困難である。さらに、溝付き雄金型で加熱加圧して成形し、樹脂を硬化させた後、金型から溝付きセバレータを取り出す必要がある。さらに、熱硬化性樹脂は肉厚 3mm 程度の成形物でも5分間程度成形時間を要する。そのため、成形サイクルを短縮して生産性を向上することが困難であると共に、得られたシートの均質性が低下する場合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、炭化工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れる

燃料電池用セバレータ（特に固体高分子型燃料電池用セバレータ）を簡単な方法で短時間に効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、炭化工程および切削工程を経ることなく、成形により、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝（ガス流路）を形成できる燃料電池用セバレータ（特に固体高分子型燃料電池用セバレータ）の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、非炭素質の熱可塑性樹脂と導電剤とを組み合わせることでシート化し、スタンピング成形法により成形すると、炭化工程および切削工程を経ることなく、性能の高いセバレータを効率よく得ることができることを見だし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の方法では、非炭素質熱可塑性樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物で形成されたシートをスタンピング成形することにより燃料電池用セバレータ（特に固体高分子型燃料電池用合成樹脂複合セバレータ）を製造する。前記樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（ポリフェニレンスルフィド系樹脂など）と導電剤（黒鉛粒子、導電性カーボンブラックなど）とで構成でき、樹脂組成物を気孔率20%以下に加熱加圧後、冷却して厚み1~10mmのシートを調製し、このシートをセバレータ成形時に、再度加熱軟化させ、スタンピング法により成形し、燃料電池用セバレータを製造してもよい。スタンピング成形には、平滑面を有する平板状金型を用いてもよいが、通常、凹凸部を有する金型、例えば、溝付き金型などを用いることができる。熱可塑性樹脂と導電剤との割合は、前者/後者=5/95~50/50

（重量比）程度であり、非炭素質熱可塑性樹脂の含有量は、通常、導電剤および非炭素質樹脂の総量に対して25重量%以下である。前記導電剤は、少なくとも平均粒子径（D50%）40~120μmの黒鉛粗粒子を含んでいてもよく、平均粒子径（D50%）40~120μmの黒鉛粗粒子と、この黒鉛粗粒子よりも平均粒子径の小さな黒鉛細粒子とで構成してもよい。さらに、樹脂組成物は炭素繊維を含んでいてもよい。このようにして得られた燃料電池用セバレータは、厚み方向の体積抵抗が0.001~0.15Ωcm、曲げ強度が30~200MPaである。また、前記シートの厚み方向の熱伝導率は2~60W/mK程度である。

【0011】本明細書において、「黒鉛粒子」とは黒鉛質又は炭素質粒子を意味し、高い導電性を有する限り黒鉛構造を有する必要はないが、高い結晶性の黒鉛構造を有するのが好ましい。「非炭素質熱可塑性樹脂」には、例えば、700℃以下（特に500℃以下）の温度で熱処理された非炭素質樹脂が含まれ、500℃（特に700℃）を越える温度で焼成した炭化又は黒鉛化樹脂は含

まれない。

【0012】粉体粒子群の粒度分布は、レーザー光回折法によって容易に測定でき、得られる累積粒度分布曲線より累積度20%、50%、80%点での粒子径を得ることができる。ここで、累積度50%の粒径を記号D50%で表し、平均粒子径と称す。また、粒度分布の広がりは、累積度20%粒度（D20%）と、累積度80%粒度（D80%）との比で表すことができ、前記比（D80%/D20%）を均斉度と呼ぶ。この均斉度の数値が大きいと、大粒径から小粒径までさまざまな粒子からなるブロードな粒度特性であることを示し、この数値が小さいと、粒径が揃った粒度特性であることを示す。

【0013】さらに、燃料電池用セバレータは高い導電性を示す。そのため、「燃料電池用セバレータ」を、「導電性プレート」と同義に用いるとともに、燃料電池用セバレータ及び導電性プレートを単にプレート又はセバレータと称する場合がある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の方法で得られる燃料電池用セバレータ（導電性プレート）は、未焼成（未炭化および未黒鉛化）であり、少なくとも一種の非炭素質樹脂（バインダー）と導電剤とで構成される。そのため、非炭素質熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物は、燃料電池用セバレータに対応した特性〔例えば、体積抵抗、曲げ強度、熱伝導率など（特にシート形態での厚み方向の体積抵抗、曲げ強度、厚み方向の熱伝導率など）〕を有しており、これらの特性に優れるという特色がある。

【0015】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体など）、ポリエステル系樹脂（ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート又はこれらのコポリエステル、ポリアリレートなど）、ポリカーボネート樹脂（ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など）、ポリスチレン系樹脂（スチレンなどのスチレン系単量体の単独又は共重合体など）、アクリル系樹脂（メタクリル酸メチルなどのアクリル系単量体の単独又は共重合体など）、ポリアミド樹脂（ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610など）、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂（ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂など）などが例示できる。これらの熱可塑性樹脂も単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0016】なお、固体高分子型燃料電池の作動温度は、通常、80℃程度である。そのため、高温での耐久性の高い樹脂（例えば、加水分解などによる劣化が生じにくいエンジニアリングプラスチックなど）が好ましい。特に、前記熱可塑性樹脂のうち、スタンピング成形性、耐薬品性、耐久性、機械的強度などの点から、ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましい。

【0017】ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ポリフェニレンスルフィド骨格を有していればよく、ポリフェニレンスルフィドと同族ポリマー（例えば、ポリフェニレンスルフィドケトンPPSK、ポリフェニレンスルフィドスルホンPPSS、ポリビフェニレンスルフィドPBPSなど）も含まれる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、部分的な架橋構造を有していてもよく、架橋構造を有していなくてもよい。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、直鎖構造を有する直鎖型（通常、リニア型又はセミリニア型と称する）であってもよく、分岐構造を有する分岐型であってもよいが、通常、直鎖型ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましい。さらに、ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ベンゼン環に置換基（例えば、 C_{1-4} アルキル基など）を有していてもよい。

【0018】導電剤としては、種々の導電性粒子、例えば、導電性金属粒子、導電性金属メッキ粒子、黒鉛粒子、導電性カーボンブラック（ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、コロイダル黒鉛などが例示できる。これらの導電剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0019】黒鉛粒子としては、球状の黒鉛粒子（例えば、メソカーボンマイクロビーズの黒鉛化品、球状化された天然及び人造黒鉛、フリユートコークス、ギルソナイトコークスなど）、アスペクト比2.0以下の黒鉛粉末（例えば、アスペクト比1~2.0程度の天然及び人造黒鉛粉末など）などが含まれる。

【0020】メソカーボンマイクロビーズ（以下、MCMBと称する）は、高度に結晶が配向し、黒鉛類似の構造を有する球状体（メソフェーズ小球体）である。球形のMCMBの平均粒径は、通常、5~50 μm （例えば、5~25 μm ）、好ましくは10~40 μm （例えば、10~25 μm ）、特に10~30 μm 程度である。MCMBは、コールタール、コールタールピッチ、重質油などの歴青物を300~500 $^{\circ}C$ 程度で加熱することにより生成する。このようなMCMBの製造方法は、例えば、特公平1-27968号公報、特開平1-242691号公報などに記載されている。MCMBの黒鉛化品とは、通常の方法でMCMBを黒鉛化したものである。

【0021】黒鉛粉末の平均粒径は、例えば、2~35 μm 、好ましくは5~30 μm 程度である。人造黒鉛粉は、石油コークスなどを原料とし、成形、焼成し、さらに2000 $^{\circ}C$ 以上の高温で黒鉛化することにより得られる。

【0022】このようなMCMBの黒鉛化品及び／又は黒鉛粉末を用いると、セバレータに導電性を有効に付与できる。また、導電剤の形状が球形又はアスペクト比2.0以下であるため、樹脂に対する導電性成分の構成比率を高くできるだけでなく、成形時の内部応力が緩和され、応力ひずみが残存しにくくなり、セバレータに反

りや変形が生じにくい。

【0023】導電剤（導電性粒子）は少なくとも粗粒子を含んでいてもよく、粗粒子の平均粒子径（D50%）は、例えば、40~150 μm （例えば、50~125 μm ）、好ましくは50~150 μm （例えば、50~125 μm ）程度であり、通常、40~120 μm （例えば、50~120 μm ）程度である。このような導電性粗粒子は、プレート又はセバレータにおいて導電骨格を形成し、導電に寄与する実効断面積を増加できるとともに、比表面積が小さいため樹脂量を大きく低減しても、ガス透過性が小さく、一体性及び機械的強度の高いプレート又はセバレータを形成できる。

【0024】導電性粗粒子は、種々の導電性粒子、例えば、金属、非金属の粒子から選択できる。好ましい導電性粗粒子は、黒鉛、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛から選択できる。前記黒鉛粗粒子は、通常、ブタノール置換真比重が2.1以上（例えば、2.1~2.3程度）であり、石油系又は石炭系の針状コークスを素原料とした黒鉛粒子などが例示できる。導電性粗粒子（特に黒鉛粒子）のBET比表面積は、通常、10 m^2/g 以下（例えば、1~5 m^2/g ）、好ましくは2~5 m^2/g 程度である。また、JIS K 6221に規定するA法（ジブチルフタレート（DBP）を使用）による吸油量は、例えば、60~75cc/100g程度である。

【0025】導電性粗粒子（黒鉛粗粒子など）の形状は特に制限されないが、通常、非球形であり、無定形粒子である。特に黒鉛粒子などの導電性粗粒子は、通常、扁平で断面形状が無定形の形状を有している。導電性粗粒子（特に黒鉛粗粒子）の粒度分布の均斉度（D80%/D20%）は、例えば、5以下（すなわち1~5程度）の範囲から選択でき、通常、1.5~5、好ましくは2~5、特に2.2~4.8程度である。

【0026】前記導電性粗粒子（例えば、平均粒子径（D50%）40~120 μm の黒鉛粗粒子）は、導電性細粒子と組み合わせて使用できる。導電性細粒子は、導電性粗粒子よりも平均粒子径が小さく、導電性粗粒子間の空隙に充填可能であれば、種々の導電性粒子が使用できる。充填された粗粒子間の空隙を細粒子が埋めることにより、導電性を大きく向上できる。

【0027】前記導電性粗粒子の平均粒子径をD1とすると、導電性微粒子の平均粒子径（D50%）D2は、 $D2 = D1 \times 0.001 \sim D1 \times 0.6$ 程度の範囲から選択でき、通常、 $D1 \times 0.01 \sim D1 \times 0.5$ 、好ましくは $D1 \times 0.02 \sim D1 \times 0.5$ 、特に $D1 \times 0.05 \sim D1 \times 0.5$ 程度である。

【0028】導電性を付与するため、導電性細粒子の平均粒子径（D50%）は、導電性粗粒子の平均粒子径に依じて、例えば、0.1~50 μm 程度の範囲から選択でき、通常、1~50 μm 、好ましくは5~40 μm 、さらに好ましくは5~30 μm （例えば、10~25 μm ）

m)程度である。

【0029】導電性細粒子としては、粗粒子と同様、金属粒子、非金属粒子から選択できるが、通常、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛粒子から選択できる。細粒子の形状は特に制限されず、例えば、球形、楕円形、方形などの多角形状の他、鱗片又は薄片状などの板状、ロッド状、無定形状などであってもよい。これらの導電性細粒子のうち充填性や成形時の潤滑性を付与するためには、球状導電性粒子（例えば、前記球状黒鉛粒子）および薄片状粒子（例えば、薄片状天然黒鉛粒子又は黒鉛粉）から選択された少なくとも一種が好適に使用できる。球状の導電性細粒子は、粗粒子間の間隙に対する充填性が高いので、効率よく導電性を向上できる。また、薄片状粒子は、球状細粒子と同じく粗粒子間の間隙に対する充填性が高く、導電骨格として機能する導電性粗粒子と面接触するので、効率よく導電性を向上できる。

【0030】薄片状天然黒鉛粒子（又は薄片状天然黒鉛粉）は、高結晶性天然黒鉛を公知の方法で（例えば硫酸を用いて）膨張処理し、ジェットミルなどにより粉碎した粉粒体である。膨張処理によって黒鉛結晶の積層構造が層間で剥離した生成物を粉碎することにより、非常に平面的な黒鉛粉末（鱗片又は薄片状粉末）が得られる。このような粉末は加圧によって容易に圧縮可能であり、充填性を改善することができる。薄片状天然黒鉛粒子の平均粒子径は、粉碎操作により任意に調整できる。

【0031】導電性粗粒子と導電性細粒子（特に黒鉛粒子）との組み合わせにより、成形時に黒鉛粒子の高密度充填が可能となり、プレートやセパレータに高い導電性を有効に付与できる。さらに、自己潤滑性の高い黒鉛細粒子の添加により成形時の内部応力が緩和され、応力ひずみが残存しにくくなり、プレートやセパレータに反りや変形が生じるのを防止できる。

【0032】導電性粗粒子と導電性細粒子との割合は、高い導電性を付与できる範囲、例えば、前者/後者（重量比）＝100/0～40/60、好ましくは100/0～50/50（例えば、100/0～60/40）程度である。

【0033】なお、非炭素質樹脂と導電剤との総量を基準にして、前記導電性粗粒子の含有量は、通常、50～95重量%（好ましくは55～90重量%、特に60～90重量%）、導電性細粒子の含有量は、0～40%（好ましくは0～35重量%）程度である。

【0034】少なくとも粗粒子を含む導電剤を用いると、導電剤の比表面積や吸油量を低減できる。そのため、非炭素質樹脂の含有量が少なくても、一体性、機械的強度の高いプレート（セパレータなど）を得ることができるとともに、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく、高い導電性及び熱伝導性のプレート（セパレータなど）を得ることができる。

【0035】熱可塑性樹脂と導電剤との割合は、導電

性、機械的強度や熱伝導性などを損なわない範囲、例えば、前者/後者＝5/95～50/50（重量比）程度の範囲から選択でき、通常、10/90～50/50（重量比）、好ましくは10/90～40/60（重量比）、さらに好ましくは10/90～35/65（重量比）、特に10/80～30/70（重量比）程度である。導電剤の含有量が50重量%未満であると、導電性及び熱伝導性が低下し、95重量%を超えると曲げ強度が低下し、ガス透過率も大きくなる。特に、非炭素質樹脂の含有量は、通常、導電剤および非炭素質樹脂の総量に対して25重量%以下（好ましくは5～25重量%程度）である。より具体的には、前記非炭素質樹脂と導電剤とを、前者/後者＝5/95～25/75（重量比）、好ましくは10/90～20/80（重量比）程度の割合で用いると、導電性、機械的強度や熱伝導性などのプレート（セパレータ）の物性を向上できる。

【0036】前記非炭素質熱可塑性樹脂及び導電剤で構成された複合材（複合樹脂組成物）は、さらに炭素繊維を含んでもよい。炭素繊維の種類は制限されず、石油系又は石炭系のピッチ系炭素繊維、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール樹脂系炭素繊維などが使用できる。炭素繊維の平均繊維径は、例えば、0.5～50μm、好ましくは1～30μm、さらに好ましくは5～20μmの範囲から選択できる。炭素繊維の平均繊維長は、適当に選択でき、例えば、10μm～5mm、好ましくは20μm～3mm程度である。炭素繊維の使用量は、セパレータを構成する複合材全体の1～10重量%程度の範囲から選択できる。炭素繊維の含有量が10重量%を超えると気密性が低下し、ガス透過率が大きくなる。

【0037】熱可塑性樹脂、導電剤及び必要により炭素繊維などで構成された合成樹脂複合材料には、必要に応じて、カップリング剤、離型剤、滑剤、可塑剤、安定剤などを適宜配合してもよい。

【0038】このような樹脂組成物（複合材）は、慣用の方法でシート成形され、このシートはスタンピング法により成形される。シート成形においては、熱可塑性樹脂中に導電剤を均一に分散できる種々の方法、例えば、樹脂組成物を加熱混練してシート状に押し出す押し出し成形法、熱ロールにより圧延した後、冷却してシートを作製するカレンダー加工法、ロールプレス法などが利用できる。なお、シート成形においては、組織が緻密な導電性シート又は燃料電池用セパレータを得るため、気孔率20%以下（特に10%以下）に加熱加圧するのが有利である。成形により得られる複合シートの厚みは、例えば、1～10mm、好ましくは1～5mm（例えば、1～4mm）程度である。

【0039】複合シート（スタンパブルシート）のスタンピング成形は、例えば、必要により所定寸法に切断した前記シート（ブランク）を、加熱又は予熱手段（加熱

炉や赤外線加熱など)により加熱軟化させ、前記シートの固化温度よりも低い温度に加熱した型を用いて冷却圧縮成形することにより行うことができる。前記スタンピング成形は、熱可塑性樹脂の種類や含有量、複合シートの特性に応じて成形条件を選択でき、例えば、熱可塑性樹脂の融点又は軟化点(溶融温度) $T^{\circ}\text{C}$ 以上の温度(例えば、 $T^{\circ}\text{C} \sim (T+80)^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $T^{\circ}\text{C} \sim (T+50)^{\circ}\text{C}$ 程度)で、所定時間(例えば、約3~10分間)シートを予熱し、金型温度が熱可塑性樹脂の融点又は軟化点 T よりも低い温度(例えば、 $(T-30)^{\circ}\text{C} \sim (T-170)^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $(T-50)^{\circ}\text{C} \sim (T-150)^{\circ}\text{C}$ 程度)の金型を用い、圧力10~200MPa(好ましくは30~200MPa、さらに好ましくは50~150MPa)程度で加圧成形することにより行うことができる。

【0040】より具体的には、熱可塑性樹脂として溶融温度 $T=250 \sim 290^{\circ}\text{C}$ のポリフェニレンスルフィド系樹脂を用いる場合、例えば、温度 $250 \sim 370^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $280 \sim 350^{\circ}\text{C}$)程度で加熱し、温度 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $120 \sim 230^{\circ}\text{C}$)程度の金型内で圧力10~200MPa(好ましくは30~200MPa、さらに好ましくは50~150MPa)程度で加圧成形することにより行うことができる。

【0041】金型は、セバレータの表面形態に応じて選択でき、平滑面又平坦面を有する金型を用いて、平滑面を有する平板状セバレータを成形してもよく、凹凸部を有する金型(特に連続した凸部(突条)又は溝を有する溝付き金型)を用いることにより凹凸部を有するセバレータ(特に溝付きセバレータ)を成形してもよい。

【0042】このようなスタンピング成型法を利用すると、樹脂組成物中の樹脂含有量が少なくても均質なスタンバブルシートを容易に調製できると共に、スタンバブルシートを圧縮成型することによりセバレータ又はプレートを得ることができ、成形サイクルを短縮して高い生産性でセバレータを製造できる。特に、炭化又は黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、溝付きセバレータ又はプレートを高い精度で得ることができる。

【0043】このようにして得られた燃料電池用セバレータ(又は導電性プレート)は、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく製造できるので、前記樹脂組成物及びシートの特性を備えており、厚み方向の体積抵抗が小さく、曲げ強度が高いという特色がある。セバレータの厚さ方向の体積抵抗は、 $0.001 \sim 0.15 \Omega \text{cm}$ 、好ましくは $0.001 \sim 0.1 \Omega \text{cm}$ 、さらに好ましくは $0.001 \sim 0.08 \Omega \text{cm}$ 程度であり、通常、 $0.001 \sim 0.05 \Omega \text{cm}$ 、特に $0.001 \sim 0.03 \Omega \text{cm}$ (例えば、 $0.001 \sim 0.025 \Omega \text{cm}$)程度である。曲げ強度は、 $30 \sim 200 \text{MPa}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{MPa}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \text{MPa}$ 程度である。さらに、シートの厚み方向の熱伝導率は、

$2 \sim 60 \text{W/mK}$ (例えば、 $3 \sim 60 \text{W/mK}$)、好ましくは $5 \sim 60 \text{W/mK}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 60 \text{W/mK}$ 程度である。

【0044】セバレータの見掛け密度(嵩密度)は、1. $1 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$ 程度の範囲から選択でき、例えば、1. $7 \sim 2.1 \text{g/cm}^3$ 、好ましくは1. $8 \sim 2.1 \text{g/cm}^3$ (例えば、 $1.8 \sim 2.2 \text{g/cm}^3$)である。さらに、セバレータの厚みは、例えば、 $0.5 \sim 3 \text{mm}$ 、好ましくは $0.8 \sim 2.5 \text{mm}$ 程度である。

【0045】本発明のセバレータは、燃料電池、特に、固体高分子膜を電解質膜とする固体高分子型燃料電池用セバレータとして有用である。

【0046】

【発明の効果】本発明の方法では、炭化工程及び切削工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れた燃料電池用セバレータ(特に固体高分子型燃料電池用セバレータ)を簡単な方法で効率よく製造できる。また、炭化工程および切削工程を経ることなく、成形により、寸法精度の高い溝(ガス流路)を形成できる。特にポリフェニレンスルフィド系樹脂を用いると、耐熱性、機械的強度、耐性(耐酸性、耐熱水性など)、コストの点で優れており、スタンピング成形法により高い精度で溝付きセバレータを得ることができる。本発明は、燃料電池用セバレータ(特に固体高分子型燃料電池用セバレータ)に有効に適用できる。

【0047】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0048】なお、実施例及び比較例において、種々物性の測定は常法に基いて行った。表面状態は、熟練者が目視により判定した。

【0049】実施例1~6

ポリフェニレンスルフィド系樹脂PPS((株)東ブレイン製:T-1, LC-5G, T-4)とMCMBの黒鉛化品(大阪瓦斯(株)製、平均粒径 $10 \mu\text{m}$ および $25 \mu\text{m}$)又は人造黒鉛粉((株)エスイーシー製、SGP10, 平均粒径 $10 \mu\text{m}$)とを表1に示す割合でミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を、成形圧力 20MPa 、 320°C の条件でロールプレス成形し、厚さ 3mm のスタンバブルシートを得た。得られたスタンバブルシートを所定サイズ($150 \text{mm} \times 150 \text{mm}$)にカットし、オープン内で $320^{\circ}\text{C} \times 10$ 分間プレヒートし、その後、 200°C の溝付きセバレータ成形用金型を用い、 100MPa の圧力で30秒間成形した。なお、実施例5では炭素繊維((株)ドナック製、ドナカーボS, 平均繊維長 3mm)を併用した。

【0050】比較例1

PPSに代えて、不飽和ポリエステル樹脂(昭和高分子

(株)製、リゴラック)を表1に示す割合で用い、実施
例1と同様にして成形した。

【表1】

【0051】結果を表1に示す。

*

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
ポリフェニレンスルフィド系樹脂	T-1 14.3	T-1 14.3	T-1 14.3	LC-5G 14.3	T-4 14.3	LC-5G 15.0	
不飽和ポリエステル							20.0
MCMB黒鉛化品 (10 μ m)	25.7						
MCMB黒鉛化品 (25 μ m)		85.7	25.7	25.7	25.7		20.0
人造黒鉛粉 SGP10 (10 μ m)	60.0		60.0	60.0	58	85.0	60.0
炭素繊維ドナカーボS					2.0		
全体の厚み (mm)	1.05	1.08	1.31	1.63	1.02	1.50	1.10
凹部の厚み (mm)	0.60	0.58	0.62	0.70	0.65	0.60	0.60
高密度 (g/cm ³)	1.78	1.77	1.85	1.82	1.88	1.90	1.80
厚み方向体積抵抗率 (Ω cm)	0.01	0.012	0.01	0.012	0.009	0.008	0.30
曲げ強度 (MPa)	82	75	88	67	82	90	12
厚み方向熱伝導率 (W/mK)	30.0	35.0	42.0	32.0	35.0	40.0	5
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	凹凸有り クラック 発生

フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 博行

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB01 BB03 BB12 HH00

HH01 HH03 HH04 HH05 HH06
HH09

5H026 AA06 BB01 BB02 BB08 CC03

CC04 CX02 CX04 EE06 EE18
HH01 HH03 HH04 HH05 HH06